

言成

出証番号 出証特 2 0 0 6 - 3 0 0 5 6 7 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P20030502  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C03B 20/00  
C03C 4/00

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県神戸市東灘区深江北町 1 - 5 - 1 - 1 0 1  
【氏名】 内野 隆司

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県神戸市灘区篠原中町 2 - 1 - 2 4 - 4 0 2  
【氏名】 山田 朋子

【特許出願人】  
【識別番号】 800000057  
【氏名又は名称】 財団法人新産業創造研究機構

【代理人】  
【識別番号】 100123504  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小倉 啓七

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 203151  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、該加圧成形体を焼成する焼成工程とからなるシリカガラスの製造方法において、前記焼成工程の焼成温度をアモルファス（非晶質）の欠陥を生成、かつ、欠陥を緩和せずに保持できる温度条件下で行うことを特徴とするシリカガラスの製造方法。

**【請求項 2】**

シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、該加圧成形体を焼成する焼成工程とからなるシリカガラスの製造方法において、前記焼成工程の焼成温度が 5 0 0 ～ 1 4 0 0 ℃ の温度範囲で 1 分 ～ 3 0 0 h r の時間範囲で焼成を行うことを特徴とするシリカガラスの製造方法。

**【請求項 3】**

シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、該加圧成形体を焼成する焼成工程とからなるシリカガラスの製造方法において、前記焼成工程の焼成温度が 9 8 0 ℃ 近傍の温度で 1 2 0 ～ 2 0 0 h r の時間範囲で焼成を行うことを特徴とするシリカガラスの製造方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至 3 記載の製造方法において、前記シリカ微粒子が気相法によって合成される高純度のナノサイズシリカ微粒子であるフェームドシリカ（fumed silica）であることを特徴とするシリカガラスの製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 乃至 4 記載の製造方法において、シリカ微粒子に半導性及び／又は導電性を有する無機物質の粒子を混合して加圧成形および焼成工程を行うことを特徴とするシリカガラスの製造方法。

**【請求項 6】**

フォトルミネッセンス（PL）のスペクトルにおいて、波長 5 0 0 ～ 5 2 0 n m に発光のピークを有し、半値全幅（FWHM）が 2 0 0 ～ 3 0 0 n m のブロードな発光特性を有することを特徴とするシリカガラス。

**【請求項 7】**

フォトルミネッセンス（PL）のスペクトルにおいて、波長 4 0 0 ～ 5 2 0 n m に第 1 の発光のピークを有し、波長 6 4 0 ～ 6 6 0 n m に第 2 の発光のピークを有し、可視光の波長域でブロードな発光を示すことを特徴とするシリカガラス。

**【請求項 8】**

請求項 6 又は 7 のいずれかに記載のシリカガラスが、透明性を有することを特徴とする透明シリカガラス。

**【請求項 9】**

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の製造方法により得られるシリカガラス、又は、請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載の特徴を有するシリカガラスを蛍光体として用いた発光素子。

**【書類名】明細書****【発明の名称】透明シリカガラス発光材料およびその製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、透明シリカガラス発光材料およびその製造方法に関し、更に詳細には、シリカ微粒子から生成され、可視光の波長域でブロードな発光特性を有し、白色発光素子材料に適用可能な透明シリカガラスに関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

近年、窒化物半導体系の可視短波長発光ダイオード（LED）の改良が進み、それを用いた白色LEDも開発されており、従来の電球や蛍光灯などの照明を置き換えて行こうとする動向がある。白色LEDを照明として使用した場合は、白熱灯や蛍光灯に比べ省電力、ランニングコストが低く、安全で、寿命も長く、また、蛍光灯のように水銀などの有害物質を使用しなくてもよいという利点がある。

**【0003】**

この白色LEDを実現する場合、幾つかの選択肢がある。これは、LEDの光の色がバンドギャップに依存するためLEDチップに使用する半導体結晶に固有のものとなり、一般のLEDの光の色は赤、緑、青などの単色になるからである。白色LEDを実現する手段として、赤（R）、緑（G）、青（B）のRGBすべてのLEDを揃えて同時に発光させるものがある。また、エレクトロルミネッセンス（EL）とフォトルミネッセンス（PL）を組合せて、青色LEDと希土類元素を用いた蛍光体などで白色LEDを実現するものがある。

**【0004】**

白色LEDは、上述のように青色LEDと希土類元素を用いた蛍光体で実現しており、希土類元素を用いるため加工が複雑で資源量やコスト面での問題が指摘されている。このため、廃棄時の環境に影響を与えず、従来よりも製造プロセスが簡易で、低コスト・省エネルギー・環境保全に対応できる次世代の光デバイスの材料が必要とされていた。

**【特許文献1】特開2001-156336号公報****【非特許文献1】三菱電線工業時報2002年7月号p35～40****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明が解決しようとする課題は、フォトルミネッセンス（PL）により白色発光を可能とする次世代の光デバイスの発光素子を提供することである。すなわち、LEDの特徴である発光スペクトルの半値幅が狭く単色性が高いものとは異なり、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光特性を有する素子を開発することである。

**【0006】**

本発明者等は、シリカガラスの非晶構造における欠陥生成過程について鋭意研究を続けた結果、シリカ微粒子を用いて、特定の焼成温度条件で作製した透明シリカガラスが、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光特性を有することを見出し、本発明を完成したものである。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本発明に係る白色発光特性を有する透明シリカガラスは、シリカ微粒子を加圧成形したものを焼成する焼成工程において、焼成温度をアモルファス（非晶質）の欠陥を生成し、かつ、欠陥を緩和せずに保持できる温度条件下で行うことにより作製する。

**【0008】**

一般にシリカガラスの製造方法では、石英結晶の加熱溶融または四塩化ケイ素の酸素—水素炎下での燃焼により生じたシリカ微粒子を加熱溶融するために、1800℃以上の高温

条件を必要としていた。

一方、本発明に係るシリカガラスの製造方法では、熔融を経ずにシリカ微粒子の固相反応により作製する。具体的には、化学的に活性なシリカの表面同士の反応を利用した加圧成形を経て、熔融する場合と比較して低温な温度条件で、加圧成形体を焼成することにより、アモルファス（非晶質）の欠陥を生成し、かつ、欠陥を緩和せずに保持した状態でシリカガラスを製造する。

#### 【0009】

前記アモルファス（非晶質）の欠陥を生成・保持するために、前記焼成工程の焼成温度が500～1400℃の温度範囲で1分～300hr焼成を行う。

一般のシリカガラスの焼成温度と比較して低温で、かつ、長時間焼成を行う理由を以下に説明する。

#### 【0010】

通常、シリカガラス微粒子には多くのOH基（シラノール）を含んでいる。このOH基を脱水縮合反応で取り除く過程を利用して、Si-O結合が開裂した欠陥構造をガラス構造内に誘起することができる。一般に、シリカガラス微粒子で脱水反応を生じさせるには、200℃以上の温度が必要である。更に、シリカガラスの微粒子の粒子間に存在するOH基を十分に脱水縮合させるには、500℃以上の温度が必要である。

しかし、1400℃より高い温度で焼成した場合には、原子移動が活発に起こり、OH基の脱水縮合反応により生成した欠陥が緩和されてしまう。

そこで、500～1400℃の温度範囲として、シリカ微粒子のOH基の脱水縮合の過程で生成した欠陥を緩和せずに保持できるようにした。

#### 【0011】

また、焼成工程を1分～300hrの範囲で行うのは、シリカ微粒子のOH基の脱水縮合反応を十分に行うためである。一般のシリカガラスの含水量は300～500ppmであり、本発明に係るシリカガラスの含水量を300～500ppmにするには、焼成温度に応じて、1分～300hrの焼成時間が必要である。

#### 【0012】

特に、前記焼成工程の焼成温度を980℃近傍の温度として、120～200hrの時間行った透明シリカガラスの場合は、520nm波長をピークとして可視光の波長域全域にわたり、半値全幅（FWHM）が約200nmのブロードなスペクトル特性を有し、かつ、フォトルミネッセンス（PL）強度が強く肉眼でも十分に観測できる白色発光特性を有する。

#### 【0013】

ここで、本発明に係る透明シリカガラスの製造方法に用いるシリカ微粒子は、人工のアモルファス（非晶質）の二酸化ケイ素で、微粒子の粒径が数nm～10数nmという高純度の超微粒子であるフュームドシリカ（fumed silica）を用いている。これは、フュームドシリカの表面活性能に着目し、固相反応をスムーズに行わせることにしたものである。

#### 【0014】

また、前記焼成工程の焼成温度が1000～1400℃の温度範囲で、焼成工程を数分～100hrの時間行った場合、フォトルミネッセンス（PL）のスペクトルにおいて、波長400～500nmに第1の発光のピークを有し、波長650nmに第2の発光のピークを有し、可視光の波長域でブロードな発光特性を有する透明シリカガラスを得ることができる。この透明シリカガラスの場合は、波長650nmの発光ピークにより、赤みを帯びた白色の発光特性を有する。

#### 【0015】

また、シリカ微粒子に半導性及び／又は導電性を有する無機物質の粒子を混合して加圧成形および焼成工程を行う場合、欠陥が生成されやすく、赤色系の発光特性を有するシリカガラスを得ることができる。例えば、カーボン、シリコンなどを混合したものは、ピンク色のシリカガラスが生成され、赤色発光特性を有する。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明に係る透明シリカガラス発光材料は、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光を行うという効果を有する。

また、本発明に係る透明シリカガラス発光材料の製造方法は、加圧成形と焼成という簡易な製造プロセスであり、また、その焼成温度範囲から、低温度で容易に製造することができるという効果を有する。

さらに、本発明に係る透明シリカガラス発光材料は、耐久性に優れており、長時間経過（数ヶ月）経過しても発光特性に変化が生じないという効果を有する。

上記の発光特性、製造プロセスから、白色LEDなどの蛍光材料として実用化できる可能性が高い。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

以下、本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

## 【実施例1】

## 【0018】

本発明に係る透明シリカガラスは、シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程と、前記加圧成形体を焼成する焼成工程とからなり、前記焼成工程の焼成温度をアモルファス（非晶質）の欠陥を生成し、かつ、欠陥を緩和せずに保持できる温度条件下で行うが、この製造方法の一実施例について以下に詳細に説明する。

## 【0019】

透明シリカガラスを製造するために使用するシリカ微粒子は、例えばフュームドシリカを使用する。フュームドシリカとは、 $H_2$  と  $O_2$  との混合ガスを燃焼させた  $1100 \sim 1400^\circ C$  の炎で  $SiCl_4$  ガスを酸化、加水分解させることにより作製される、一次粒子の平均粒径が  $10\text{ nm}$  程度の非晶質の二酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）を主成分とする球状の超微粒子のことである。フュームドシリカは、超微粒子であるとともに、急冷によって作製されるため、化学的に活性の高い表面構造を有している。

## 【0020】

ここで、透明シリカガラスの製作に使用するフュームドシリカは、その一次粒子の平均粒径が数  $\text{nm} \sim 10$  数  $\text{nm}$  程度であることが好ましい。この理由は、例えば、一次粒子の平均粒径が  $100\text{ nm}$  を超えるフュームドシリカでは、その表面の化学的活性力が弱く、後述する圧力負荷時でのフュームドシリカの融着効果が小さくなってしまうため、透明シリカガラスの製作には適していないからである。

## 【0021】

次に、シリカ微粒子を加圧成形して加圧成形体を形成する加圧工程について説明する。図1にシリカ微粒子の加圧成形の概念図を示す。例えば、フュームドシリカを約  $0.3\text{ g}$  秤量し、高圧成形機を用いて、 $529\text{ MPa}$ （ペレットの面積  $2.835\text{ cm}^2$  に対し、 $150\text{ kN}$ ）で3分間加圧し、シリカガラスのペレットを作製することができる。

## 【0022】

次に、前記加圧成形体を焼成する焼成工程について説明する。上述のフュームドシリカの加圧成形体を電気炉に入れる。電気炉中にて、大気圧下の条件で加圧成形体を焼成する。加熱する温度および時間は、例えば、 $1000^\circ C$  以下の温度範囲で  $100\text{ hr}$  以上の時間とする。この理由は、 $1000^\circ C$  より温度を高くした場合、アモルファス（非晶質）の欠陥が一部緩和されて、十分な欠陥を保持できないためである。また、 $1000^\circ C$  以下の場合であっても、焼成時間が  $100\text{ hr}$  より短い場合は、OH基の脱水縮合が不十分であり、十分な濃度の欠陥を誘起できないためである。傾向としては、焼成温度が高くなれば、焼成時間が短くなり、焼成温度が低くなれば、焼成時間が長くなる。

但し、加熱温度条件によって、最適な加熱時間が異なる。これは、加熱温度が高ければ、OH基の脱水縮合反応が速く進むため欠陥が生じやすいが、その反面、欠陥の緩和も生じやすいからである。従って、加熱温度が高ければ、加熱時間を短くする必要がある。

本発明者等が鋭意研究を続けた結果、980℃の場合は、168hrの時間の焼成が好ましいことを見出した。

#### 【0023】

ここで、シリカガラスのペレットの加熱は、卓上マッフル炉（型式：KDF S70、メーカー：株式会社デンケン）を使用した。

#### 【0024】

次に、上述の製造方法によって製造された透明シリカガラスの発光特性について図を用いて説明する。図2に、本発明に係る透明シリカガラスのフォトルミネッセンス（PL）の測定に用いた測定装置のブロック図を示す。図2に示すレーザ、検出器（ICCD：イメージンテンシファイヤーCCD）などの仕様については、後述している。

#### 【0025】

図3は、焼成温度が980℃の場合の透明シリカガラスにおけるフォトルミネッセンス（PL）のスペクトル図を示している。図3から、焼成温度が980℃の場合の透明シリカガラスは、2つの主なピーク、すなわち、350nm波長近傍と520nm波長近傍にピークを有することが観測される。また、この520nm波長近傍のピークは、焼成時間と共にピーク値が増加する傾向にあることも観測される。さらに、この焼成時間と共にピーク値が増加する割合は、生成されたシリカガラスが透明なものほど割合が大きく、焼成時間が長いほどフォトルミネッセンスの発光強度が大きい傾向が観測される。ここで、発光強度は、350nm波長のPLスペクトル強度で規格化したものを用いている。

図3から、焼成温度が980℃の場合、焼成時間が120hr, 144hr, 168hrで生成されたシリカガラスは透明であり、350nm波長のものに対する520nm波長のフォトルミネッセンス相対強度は、他の焼成時間のものと比べて顕著に大きくなることがわかる。

#### 【0026】

ここで、図3では示していないが、焼成温度が980℃で、焼成時間が192hrになると、フォトルミネッセンスのピーク値は、焼成時間が168hrのものとは比べて減少することがわかっている。従って、焼成温度によって、発光強度が最大となる最適な焼成時間が存在すると言える。例えば、本実施例で示すようにフュームドシリカ微粒子を上述の条件で加圧成形し、焼成温度を980℃とする場合は、168hr程度が最適な焼成時間であると言える。これは、あまり長時間焼成すると、生成した欠陥が緩和され、発光に寄与する欠陥濃度が減少するためである。

#### 【0027】

また、図3から、本発明に係る透明シリカガラスは、フォトルミネッセンス（PL）のスペクトルにおいて、波長520nmに発光のピークを有し、半値全幅（FWHM）が約200nmのブロードな発光特性を有することがわかる。実際に、焼成温度を980℃で焼成時間を168hrで生成した透明シリカガラスに、1~2mJ/cm<sup>2</sup>程度の微弱なエネルギー密度を有するレーザ光を照射した場合において、白色の発光が生じることを観測できた。

#### 【0028】

次に、本発明に係る透明シリカガラスの発光寿命について、図3で観測された2つの主なフォトルミネッセンスのピーク値の波長光に着目して測定した。その結果を図4と図5を用いて説明する。図4は、焼成温度を980℃で焼成時間を168hrで生成した透明シリカガラスの350nm波長域の発光の蛍光寿命を示している。また、図5は、同様に、520nm波長域の発光の蛍光寿命を示している。図4では、約0.5マイクロ秒というサブマイクロ秒のオーダーの蛍光寿命を有する発光種の減衰挙動を示しているのに対して、図5では、数10マイクロ秒のオーダーの蛍光寿命を有する発光種の減衰挙動を示していることがわかる。これから、透明シリカガラスの発光に寄与するブロードな発光波長のうち、中心となる520nm波長光が他の波長光よりも寿命が非常に長いことがわかる。従って、肉眼では、白色の発光が認識されることになる。

#### 【実施例2】

**【0029】**

また、他の実施例として、焼成温度が1000～1400℃の温度範囲内で作製したシリカガラスの発光特性について説明する。

図6に、フォトルミネッセンス（PL）のスペクトル図（980℃，1000℃，1100℃で焼成したシリカガラスのもの）を示す。図6から、焼成温度が1000℃より大きい場合は、フォトルミネッセンス（PL）のスペクトルにおいて、波長400～500nmに第1の発光のピークを有し、波長650nmに第2の発光のピークを有し、可視光の波長域でブロードな発光特性を有する透明シリカガラスが生成できることがわかる。

**【実施例3】****【0030】**

また、シリカ微粒子に半導性及び／又は導電性を有する無機物質の粒子を混合して加圧成形および焼成工程を行う場合、欠陥が生成されやすく、赤色系の発光特性を有するシリカガラスを得ることができることを利用して、白色発光以外の発光色を有する透過性シリカガラスを生成することができる。例えば、カーボン、シリコンなどを混合したものは、ピンク色の透過性シリカガラスが生成され、赤色発光特性を有する。

**【0031】**

なお、本発明に係る透明シリカガラスの発光特性の時間経過に伴う変化・特性劣化については、通常の保管状態で半年以上保管した場合においても、特性変化・劣化は生じないことが確認できている。

**【0032】**

以下に、本発明に係る透明シリカガラスのフォトルミネッセンス（PL）の測定に用いた測定装置の仕様について記す。

## 1) 照射レーザー源

Pulsed Nd:YAG laser

(Spectra Physics INDI-40)

- ・ excitation wavelength:266nm
- ・ pulse width:5-8ns
- ・ repetition rate:10Hz
- ・ beam diameter < 10mm
- ・ laser energy:1-2mJ

## 2) モノクロメータ

Action Reserch SpectraPro 300i Grating

- ・ 150g/mm Gratings (500nm Blaze)

## 3) 検出器

ICCD

(Princeton Instruments PI-MAX 1024RB)

- ・ CCD format 1024x256 imaging pixels
- ・ peak QE minimum 15-20%
- ・ gate time 9ns

**【産業上の利用可能性】****【0033】**

本発明に係る透明シリカガラス発光材料は、シリカ微粒子を加圧成形、焼成することによる簡易なプロセスにより製造されるものであり、また、可視光の波長域でブロードな発光を示す特性があることから、白色発光素子などの発光材料として利用できる。

**【図面の簡単な説明】****【0034】**

【図1】シリカ微粒子の加圧成形の概念図

【図2】フォトルミネッセンス（PL）の測定装置のブロック図

【図3】フォトルミネッセンス（PL）のスペクトル図（980℃で焼成したシリカガラスで、焼成時間をパラメータとしたもの）



【図 4】 フォトルミネッセンスバンドの時間分解測定図 (3 5 0 n m 波長光)

【図 5】 フォトルミネッセンスバンドの時間分解測定図 (5 2 0 n m 波長光)

【図 6】 フォトルミネッセンス (P L) のスペクトル図 (9 8 0 ℃, 1 0 0 0 ℃, 1  
1 0 0 ℃で焼成したシリカガラスのもの)

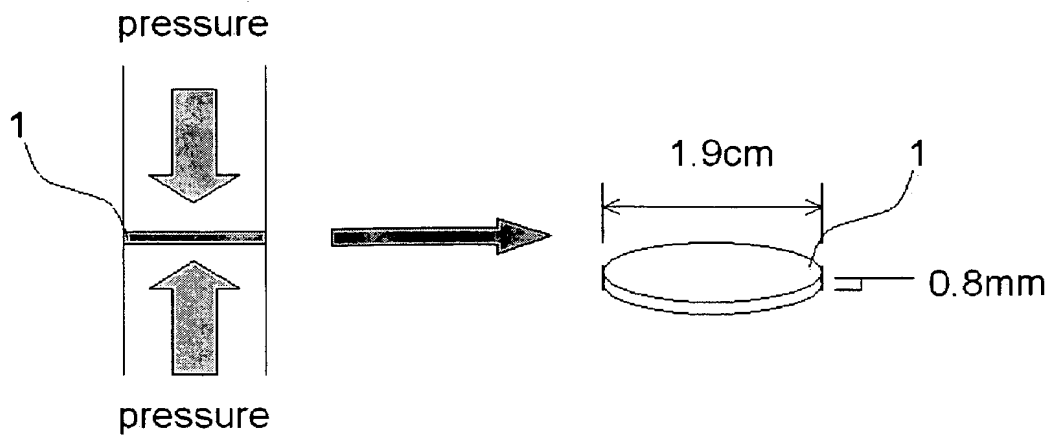
【符号の説明】

【 0 0 3 5 】

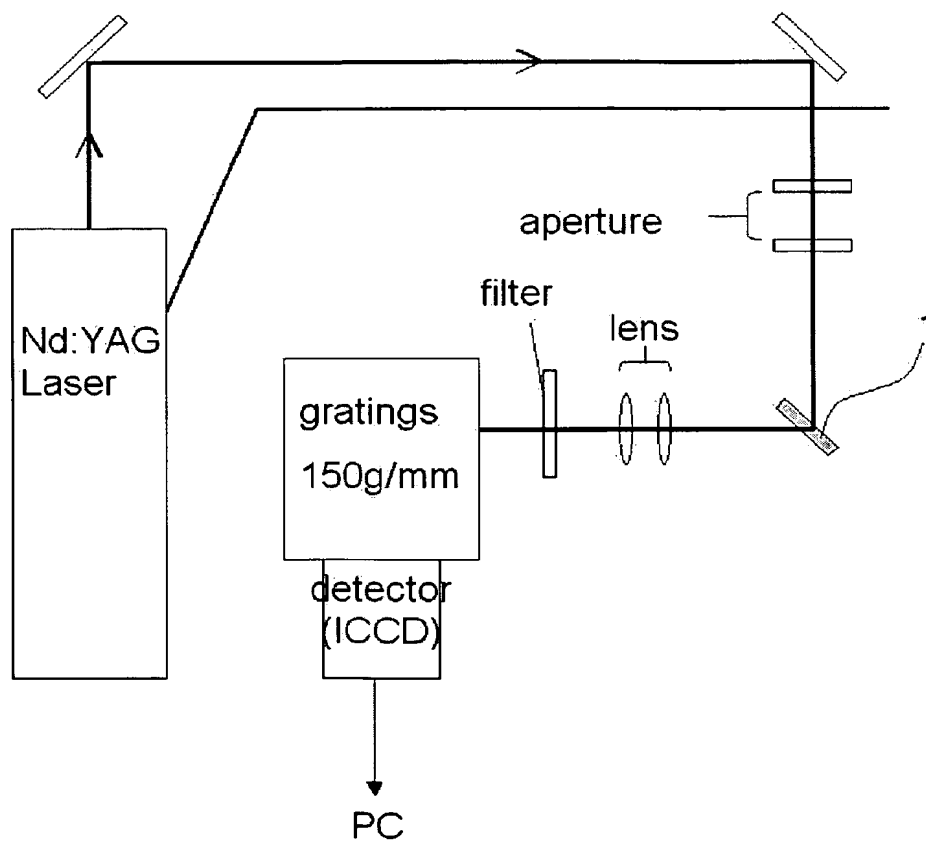
1 シリカガラス試料

【書類名】 図面

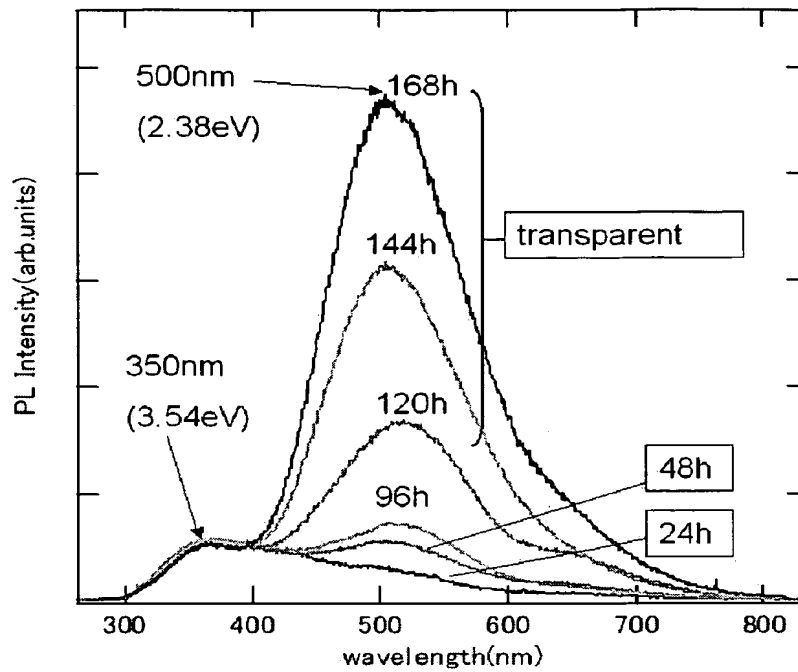
【図 1】



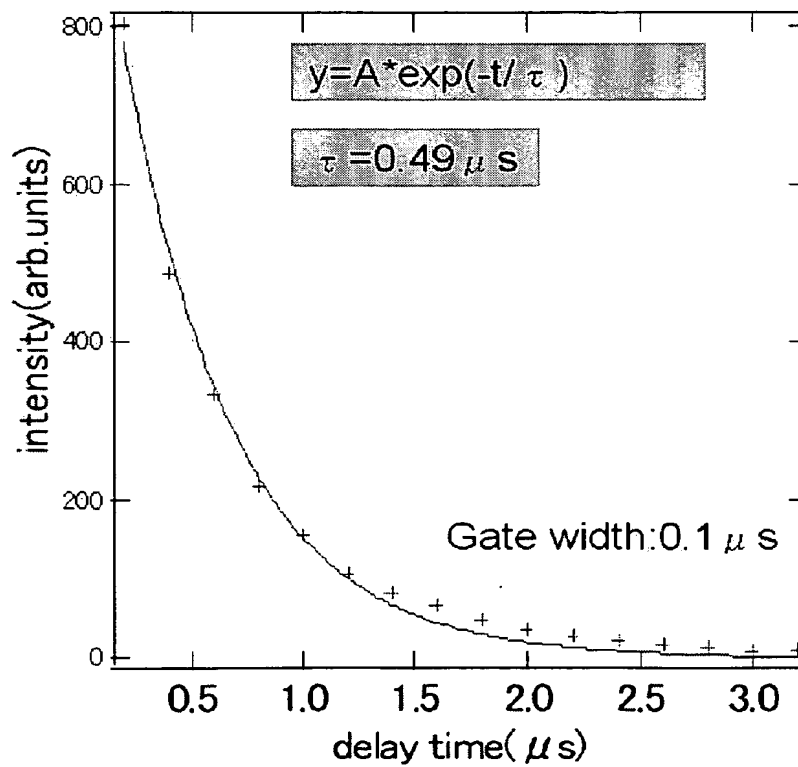
【図 2】



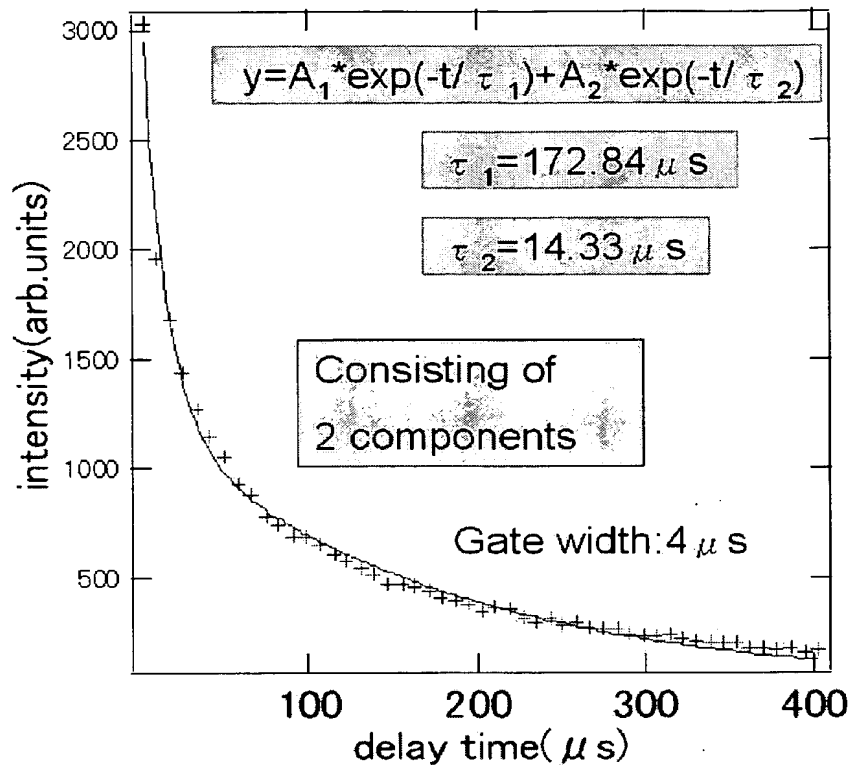
【図 3】



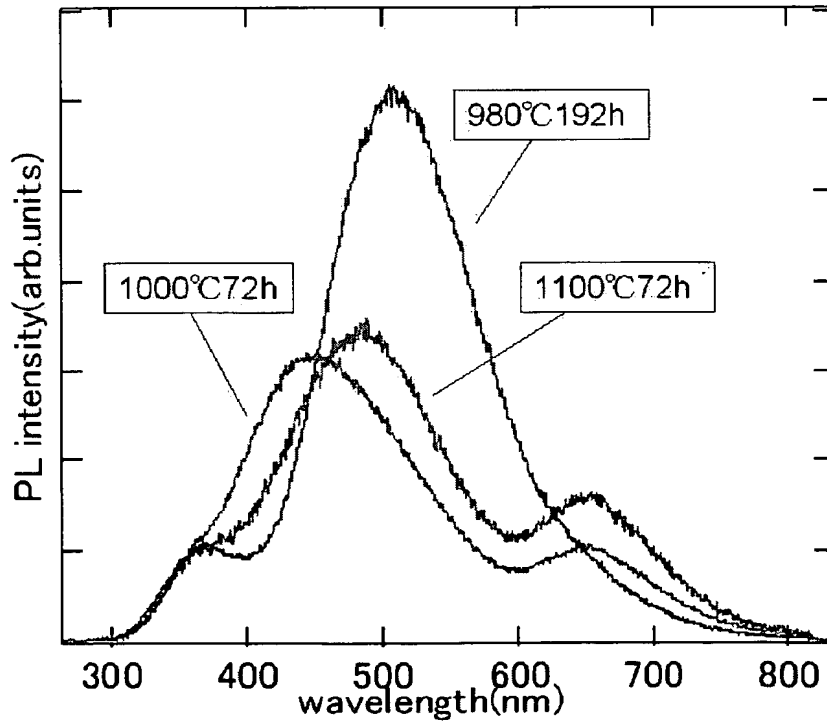
【図 4】



【図 5】



【図 6】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** フォトルミネッセンス（P L）により、可視光の波長域において発光スペクトルの半値幅が広く、ブロードな発光特性を有し、白色発光を可能とする次世代の光デバイスの発光素子を提供すること。

**【解決手段】** フュームドシリカなどのシリカ微粒子を加圧成形したものを焼成する焼成工程において、焼成温度を 1 0 0 0 ℃以下の温度範囲とし、シリカ微粒子の O H 基の脱水縮合反応を十分に行うことにより透明化させ、かつ、その過程で生じたアモルファス（非晶質）の欠陥を緩和せずに保持することにより、シリカガラスを生成する。このシリカガラスを蛍光体として使用する。

**【選択図】 図 3**

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 0 5 6 3 4
受付番号	5 0 3 0 1 4 2 9 7 7 5
書類名	特許願
担当官	植田 晴穂 6 9 9 2
作成日	平成 1 5 年 9 月 1 6 日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成15年 8月29日

特願 2 0 0 3 - 3 0 5 6 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 8 0 0 0 0 0 5 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 0 年 1 2 月 6 日
[変更理由]	名称変更
住 所	兵庫県神戸市中央区港島南町 1 丁目 5 - 2
氏 名	財団法人新産業創造研究機構